

JP3028244B2

2000-4-4

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】
日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】
特許公報(B2)
(11)【特許番号】
特許第3028244号(P3028244)
(45)【発行日】
平成12年4月4日(2000. 4. 4)
(43)【公開日】
平成4年9月18日(1992. 9. 18)

(19) [Publication Office]
Japan Patent Office (JP)
(12) [Kind of Document]
Japanese Patent Publication (B2)
(11) [Patent Number]
Patent No. 3028244 number (P3028244)
(45) [Issue Date]
2000 April 4 days (2000.4 . 4)
(43) [Publication Date of Unexamined Application]
1992 September 18 days (1992.9 . 18)

Filing

(24)【登録日】
平成12年2月4日(2000. 2. 4)
(21)【出願番号】
特願平3-45738
(22)【出願日】
平成3年2月18日(1991. 2. 18)
【審査請求日】
平成10年1月22日(1998. 1. 22)

(24) [Registration Date]
2000 February 4 days (2000.2 . 4)
(21) [Application Number]
Japan Patent Application Hei 3 - 45738
(22) [Application Date]
1991 February 18 days (1991.2 . 18)
{Request for Examination day}
1998 January 22 days (1998.1 . 22)

Public Availability

(45)【発行日】
平成12年4月4日(2000. 4. 4)
(43)【公開日】
平成4年9月18日(1992. 9. 18)

(45) [Issue Date]
2000 April 4 days (2000.4 . 4)
(43) [Publication Date of Unexamined Application]
1992 September 18 days (1992.9 . 18)

Technical

(54)【発明の名称】
耐衝撃性スチレン系樹脂の製造方法
(51)【国際特許分類第7版】
C08F287/00
2/02
4/34
4/36

(54) [Title of Invention]
**MANUFACTURING METHOD OF IMPACT
RESISTANT STYRENIC RESIN**
(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
C08F287/00
2/02
4/34
4/36

JP3028244B2

2000-4-4

【FI】

C08F287/00

2/02

4/34

4/36

【請求項の数】

1

【全頁数】

5

(56)【参考文献】

【文献】

特開 昭57-10614 (JP, A)

(58)【調査した分野】

(Int. Cl. 7, DB名) C08F 287/00 C08F 2/02
C08F 4/34 C08F 4/36

(65)【公開番号】

特開平4-264116

Parties

Assignees

(73)【特許権者】

【識別番号】

000003296

【氏名又は名称】

電気化学工業株式会社

【住所又は居所】

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

高橋 淳

【住所又は居所】

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学工業株式会社 千葉工場内

(72)【発明者】

[FI]

C08F287/00

2/02

4/34

4/36

[Number of Claims]

1

[Number of Pages in Document]

5

(56) [Cited Reference(s)]

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Sho 57 - 10614 (JP, A)

(58) [Field of Search]

(International Class 7, DB name) C08F 287/00 C08F 2/02
C08F 4/34 C08F 4/36

(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 264116

(73) [Patent Rights Holder]

[Identification Number]

000003296

[Name]

DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA (DB 69-056-8985)

[Address]

Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Yurakucho 1-4-1

(72) [Inventor]

[Name]

Takahashi Atsushi

[Address]

Inside of Chiba Prefecture Ichihara City Goi Minami Kaigan
6 Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha (DB 69-056-8985)
Chiba Works

(72) [Inventor]

JP3028244B2

2000-4-4

【氏名】

石丸 欣哉

【住所又は居所】

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学工業株式会社 千葉工場内

[Name]

Ishimaru Kinya

[Address]

Inside of Chiba Prefecture Ichihara City Goi Minami Kaigan
6 Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha (DB 69-056-8985)
Chiba Works

Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100068618

【弁理士】

【氏名又は名称】

萼 経夫（外2名）

【審査官】

内田 靖恵

Claims

(57)【整理番号】C185

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレン-ブタジエンブロック共重合体 2~20 重量部をスチレン系単量体またはこれとスチレン系単量体と共重合可能な不飽和化合物との混合物 80~98 重量部に溶解し、これを重合する方法において、(A)下記構造式

【化 1】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100068618

[Patent Attorney]

[Name]

Hanabusa Tsuneo (2 others)

[Examiner]

Uchida Yasue

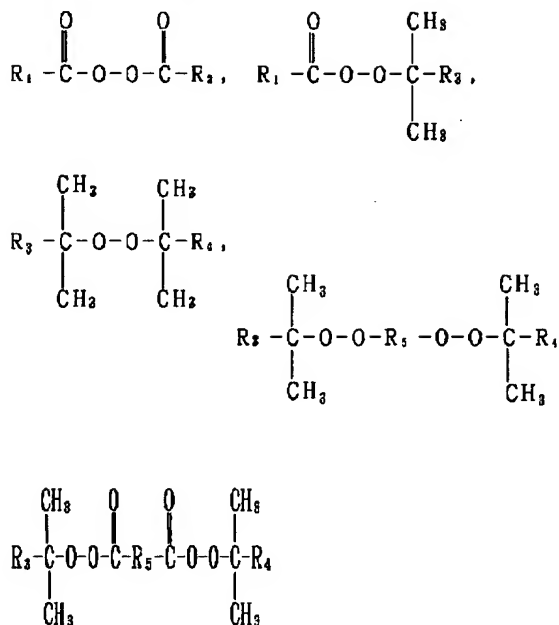
(57) {Rearrangement number } C185

[Claim(s)]

[Claim 1]

Regarding to method which styrenic monomer or this and melts styrene-butadiene block copolymer 2~20 parts by weight in blend 80~98 parts by weight of styrenic monomer and copolymerizable unsaturated compound, polymerizes this, (A)below-mentioned structural formula

[Chemical Formula 1]



(ここで R_1, R_2 はアルキル基、 R_3, R_4 はメチル基を含まないアルキル基、 R_5 はアルキレン基を表す。)で表わされる有機過酸化物 1 種以上を添加して重合し、(B)かつ重合して得られた樹脂中のゲル含有量(GEL)と重合に添加したスチレン-ブタジエンブロック共重合体量(SB)の比(GEL/SB)を 1.8~2.3 に調整することを特徴とする耐衝撃性スチレン系樹脂の製造方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、表面光沢性が良好で、しかも耐衝撃性とのバランスに優れた耐衝撃性スチレン系樹脂の製造方法に関する。

さらに詳しくは、スチレン-ブタジエンブロック共重合体をスチレン系単量体またはこれとスチレン系単量体と共重合可能な不飽和化合物との混合物に溶解して重合するのに当たり、特定の構造を有する有機過酸化物を添加して重合し、かつ重合して得られた樹脂中のゲル含有量(GEL)と重合に添加したスチレン-ブタジエンブロック共重合体量(SB)の比(GEL/SB)を特定の範囲に調整することにより、表面光沢性が良好で、しかも

Adding organic peroxide one kind or more which is displayed with (As for R_1, R_2 as for alkyl group, R_3, R_4 as for alkyl group, R_5 which does not include methyl group alkylene group is displayed here.), you polymerize, (B) and polymerize and gel content in resin which is acquired (GEL) with you adjust ratio (GEL/SB) of styrene-butadiene block copolymer quantitative (SB) which is added to polymerization 1.8 - 2.3 manufacturing method. of impact resistant styrenic resin which is made feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

As for this invention, surface glossiness being satisfactory, furthermore regards manufacturing method of impact resistant styrenic resin which is superior in balance of impact resistance.

Furthermore details, styrenic monomer or this and melting styrene-butadiene block copolymer in the blend of styrenic monomer and copolymerizable unsaturated compound, hit in order to polymerize, the organic peroxide which possesses specific structure adding polymerize, at the same time polymerize and gel content in resin which is acquired (GEL) with in adjusting ratio (GEL/SB) of styrene-butadiene block copolymer quantitative (SB) which is added to polymerization specific range depending, surface glossiness

耐衝撃性とのバランスに優れ、かつ成形物表面にフラッシュ等の不良が発生しない耐衝撃性スチレン系樹脂を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

スチレン系樹脂は硬質で脆い性質であるため、ゴム状弾性体とスチレン系樹脂をブレンドしたり、ゴム状弾性体の存在下スチレン系単量体を重合して耐衝撃性スチレン系樹脂とする方法などにより改良されている。

通常、耐衝撃性スチレン系樹脂は、弱電機器、事務用機器、雑貨等の産業分野、具体的にはテレビ、ラジオ、クリーナー、エアコン等のハウジング類に射出成形法により成形している。

最近、射出成形分野、特に大型成形品の分野では、耐衝撃性スチレン系樹脂に対し、高い耐衝撃性ととも、表面光沢性等、高度の品質バランスが要求されている。

従来より、スチレン系樹脂の個々の性質の改善について色々提案があるが、これらはいずれも品質間のバランスのよい耐衝撃性スチレン系樹脂を得る方法としては、必ずしも満足できるものではなかった。

スチレン系樹脂の表面光沢性の向上は、周知のように、樹脂中に分散しているゴム粒子の粒径を小さくすることにより得られる。

ゴム粒子径を小さくする手法としては、重合中に強い剪断力を加える方法や特公昭 60-57443 号に記載されている様にゴム状弾性体にスチレン-ブタジエンブロック共重合体を用いる方法等が知られているが、ゴム粒子径を小さくすると表面光沢性が向上する反面耐衝撃性が低下し、物性のバランス上、好ましくない樹脂が得られる。

また、耐衝撃性の向上は、ゴム状弾性体の含有量の増加やマトリックス分子量の増加等により得ることができるが、ゴム状弾性体の含有量が増大すると表面光沢性も同時に失われ、またマトリックス分子量が増大すると成形加工性が失われ、いずれも物性のバランス上、好ましくない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これらの欠点を解決することを目的とするもので、ゴム状弾性体としてスチレン-ブタ

being satisfactory, furthermore it is superior in balance of impact resistance, it regards method which produces impact resistant styrenic resin where at the same time flash or other deficiency does not occur in molded article surface.

【0002】

[Prior Art]

styrenic resin blending, because it is a brittle property with hard, the elastomer and styrenic resin under existing of elastomer polymerizing styrenic monomer it is improved by method etc which it makes impact resistant styrenic resin.

Usually, impact resistant styrenic resin light electrical appliance, office equipment, miscellaneous goods or other manufacturing, concretely forms in television, radio, cleaner, air conditioner or other housing with the injection molding method.

Recently, injection molding field, with field of especially large molded article, with high impact resistance, high-level quality balance such as surface glossiness is required vis-a-vis impact resistant styrenic resin.

From until recently, there are variety propositions, concerning the improvement of individual property of styrenic resin, but these none were something which always it can be satisfied as method which obtains impact resistant styrenic resin whose balance between quality is good.

Improvement of surface glossiness of styrenic resin, widely known way, is acquired by making particle diameter of rubber particle which is been dispersed in resin small.

While polymerizing as method which adds strong shear stress as the technique which makes rubber particle diameter small, and stated in Japan Examined Patent Publication Sho 60-57443 number, the method etc which uses styrene-butadiene block copolymer for elastomer are known, but when the rubber particle diameter is made small, while surface glossiness improves, impact resistance decreases, with respect to balance of property, desirable resin is acquired.

In addition, it can acquire improvement of impact resistance, with the increase of content of elastomer and increase etc of matrix molecular weight, but when content of elastomer increases, when also surface glossiness is lost simultaneously, in addition matrix molecular weight increases, molding property is lost, none with respect to balance of property, is desirable.

【0003】

[Problems to be Solved by the Invention]

this invention, these deficiency are solved being something which is made objective, this styrenic monomer or this and

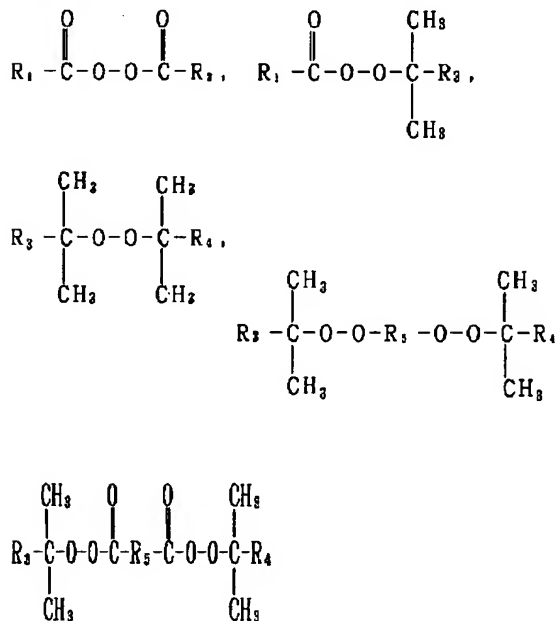
ジエンブロック共重合体を用い、これをスチレン系単量体またはこれとスチレン系単量体と共重合可能な不飽和化合物との混合物に溶解して重合するのに当たり、特定の構造を有する有機過酸化物を添加して重合し、かつ重合して得られた樹脂中のゲル含有量(GEL)と重合に添加したスチレン-ブタジエンブロック共重合体量(SB)の比(GEL/SB)を特定の範囲に調整することにより、表面光沢性が良好で、しかも耐衝撃性とのバランスに優れた耐衝撃性スチレン系樹脂の製造方法を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、スチレン-ブタジエンブロック共重合体 2~20 重量部をスチレン系単量体またはこれとスチレン系単量体と共重合可能な不飽和化合物との混合物 80~98 重量部に溶解し、これを重合する方法において、(A)下記構造式

【化 2】



(ここで R₁, R₂ はアルキル基、R₃, R₄ はメチル基を含まないアルキル基、R₅ はアルキレン基を表す。)で表わされる有機過酸化物 1 種以上を添加して重合し、(B)かつ重合して得られた樹脂中のゲル含有量(GEL)と重合に添加したスチレン-

melting in blend of the styrenic monomer and copolymerizable unsaturated compound making use of styrene-butadiene block copolymer as elastomer, hits in order to polymerize, adding organic peroxide which possesses specific structure, polymerizes, At same time polymerizing, surface glossiness being satisfactory gel content in resin which it acquires (GEL) with by adjusting ratio (GEL/SB) of styrene-butadiene block copolymer quantitative (SB) which it adds to polymerization specific range, it is something which furthermore it tries to offer manufacturing method of impact resistant styrenic resin which is superior in balance of impact resistance.

【0004】

[Means to Solve the Problems]

Regarding to method which styrene-butadiene block copolymer 2~20 parts by weight styrenic monomer or this and melts the namely, this invention, in blend 80~98 parts by weight of styrenic monomer and copolymerizable unsaturated compound, polymerizes this, the(A) below-mentioned structural formula

[Chemical Formula 2]

Adding organic peroxide one kind or more which is displayed with (As for R₁, R₂ as for alkyl group, R₃, R₄ as for alkyl group, R₅ which does not include methyl group alkylene group is displayed here.), you polymerize, (B) and polymerize and gel content in resin which is acquired (GEL) with ratio

ブタジエンブロック共重合体量(SB)の比(GEL/SB)を 1.8~2.3 に調整することと耐衝撃性スチレン系樹脂の製造方法に関する。

【0005】

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明で使用するゴム状弾性体は、スチレン-ブタジエンブロック共重合体である。

かかるスチレン-ブタジエンブロック共重合体は、例えば、BayerAG 社製 Buna BL として入手できる。

スチレン-ブタジエンブロック共重合体は、2~20 重量部、好ましくは 5~18 重量部をスチレン系単量体またはこれとスチレン系単量体と共重合可能な不飽和化合物との混合物に溶解してその合計が 100 重量部となるように配合して重合原料とする。

スチレン-ブタジエンブロック共重合体量が 2 重量部未満では実用的に満足できる程の耐衝撃性は得られず、また 20 重量部を超えると表面光沢性に劣る。

【0006】

上記のスチレン-ブタジエンブロック共重合体を溶解して重合に供されるスチレン系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン等の単独または混合物が用いられる。

また、スチレン系単量体と共重合可能な不飽和化合物としては、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル等が用いられ、これらの不飽和化合物とスチレン系単量体との混合比率は、好ましくは混合物 100 重量部に対してスチレン系単量体が 50 重量部以上である。

【0007】

本発明では下記構造式で表わされる有機過酸化物 1 種以上を添加して重合することとを特徴とする。

【化 3】

(GEL/SB) of styrene-butadiene block copolymer quantitative (SB) which is added to the polymerization it is adjusted 1.8 - 2.3 you regard manufacturing method of the impact resistant styrenic resin which is made feature.

【0005】

this invention is explained in detail below.

elastomer which is used with this invention is styrene-butadiene block copolymer.

It can procure this styrene-butadiene block copolymer, as for example BayerAG supplied Buna BL.

styrene-butadiene block copolymer, 2 - 20 parts by weight, preferably 5~18 parts by weight styrenic monomer or this and were melted in blend of styrenic monomer and copolymerizable unsaturated compound, in order for total 100 parts by weight ago, combining, makes polymerization starting material.

styrene-butadiene block copolymer quantity is not acquired, under 2 parts by weight as for impact resistance of extent which it can be satisfied with practical in addition when it exceeds 20 parts by weight, is inferior to surface glossiness.

【0006】

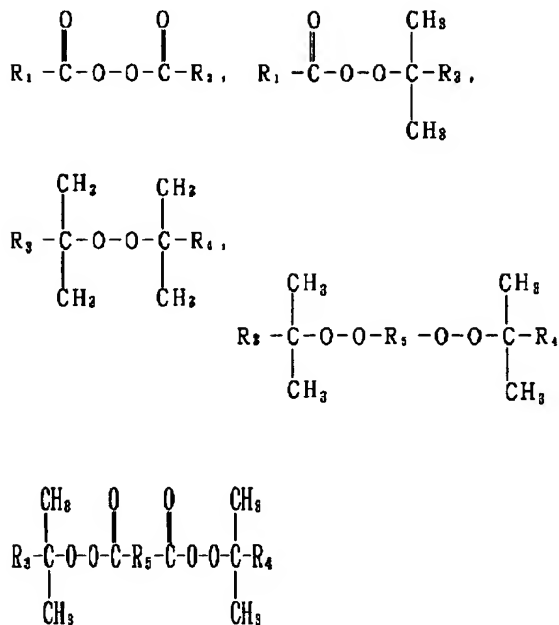
Melting above-mentioned styrene-butadiene block copolymer, it can use styrene, α -methylstyrene, p-methylstyrene, vinyl toluene, t-butyl styrene or other alone or mixture as styrenic monomer which is offered to polymerization.

In addition, it can use acrylonitrile, methyl methacrylate etc as styrenic monomer and copolymerizable unsaturated compound, as for mixing ratio of these unsaturated compound and styrenic monomer, styrenic monomer is 50 parts by weight or more vis-a-vis preferably blend 100 parts by weight.

【0007】

With this invention adding organic peroxide one kind or more which is displayed with the below-mentioned structural formula, you polymerize it makes feature.

[Chemical Formula 3]



(ここで R_1, R_2 はアルキル基、 R_3, R_4 はメチル基を含まないアルキル基、 R_5 はアルキレン基を表す。)

[0008]

この様な有機過酸化物の例としては、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、*t*-アミルパーオキシアセテート、*t*-アミルパーオキシベンゾエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*t*-アミルパーオキサイド、ジ-*t*-アミルパーオキシアゼレート、ジ-*t*-アミルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、2,2-ジ-*t*-アミルパーオキシブタン、1,1-ジ-*t*-アミルパーオキシシクロヘキサン等があげられる。

[0009]

この様な有機過酸化物を用いて重合を行うと、いかなる理由にて物性バランス上、好ましい耐衝撃性スチレン系樹脂が得られるのかは不明であるが、前記構造を有しない有機過酸化物、例えばベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、2,2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン等を用いて重合を行うと表面光沢性の劣る

(As for R_1, R_2 as for alkyl group, R_3, R_4 as for alkyl group, R_5 which does not include methyl group alkylene group is displayed here.)

[0008]

As example of this kind of organic peroxide, octanoyl peroxide, decanoyl peroxide, lauroyl peroxide, *t*-amyl *peroxy* acetate, *t*-amyl *peroxy* benzoate, *t*-amyl *peroxy* -2-ethyl hexanoate, di- *t*-amyl peroxide, di- *t*-amyl you can list *peroxy* azelate, di- *t*-amyl *peroxy* hexahydro terephthalate, 2, 2- di- *t*-amyl *peroxy* butane, 1, 1- di- *t*-amyl *peroxy* cyclohexane etc.

[0009]

When you polymerize making use of this kind of organic peroxide, whether in what reason with respect to property balance, desirable impact resistant styrenic resin being acquired it is unclear, but when you polymerize making use of the organic peroxide, for example benzoyl peroxide, *t*-butyl *peroxy* acetate, *t*-butyl *peroxy* benzoate, *t*-butyl *peroxy* -2-ethyl hexanoate, di-*t*-butyl peroxide, di-*t*-butyl *peroxy* azelate, di-*t*-butyl *peroxy* hexahydro terephthalate, 2, 2- di-*t*-butyl *peroxy* butane, 1, 1- di-*t*-butyl *peroxy* cyclohexane etc which does not possess aforementioned structure impact resistant styrenic resin where surface glossiness is inferior is acquired.

耐衝撃性スチレン系樹脂が得られる。

また、アゾ系の重合開始剤、例えばアゾビスイソブチロニトリル等を用いて重合を行ったり、あるいは重合開始剤を添加することなく熱重合を行うと、表面光沢性は良好であるものの耐衝撃性の劣る樹脂が得られる。

【0010】

本発明で用いる有機過酸化物の添加量は、スチレン系単量体または、これとスチレン系単量体と共重合可能な不飽和化合物との混合物 100 重量部に対して 0.01~3 重量部添加することが好ましい。

添加量が 0.01 重量部より少ないと改良効果が少なく、3 重量部より多いと重合速度が過大となって反応のコントロールが困難となる。

また、本発明で用いる有機過酸化物は、スチレン系単量体またはこれとスチレン系単量体と共重合可能な不飽和化合物との混合物の重合率が 40%に達するまでの期間に添加して重合を行うことが好ましい。

重合率が 40%を越えた時点で添加すると、得られる樹脂の耐衝撃性が低いものとなり、改良効果が少ない。

本発明で用いる有機過酸化物は、重合中、分割添加を行ってもよく、これを 1 種類以上用いるならば、他の構造の重合開始剤を併用することもできる。

本発明において重合温度は、80~170 deg C の範囲が好ましい。

80 deg C 未満では重合時間が長くなるため生産性が悪く、170 deg C を越えると反応速度が過大となり円滑な重合制御が困難となる。

重合の手法としては、例えば塊状重合法、塊状-懸濁重合法あるいは溶液重合法等の公知の手法により行うことができる。

【0011】

本発明において重合して得られた耐衝撃性スチレン系樹脂中のゲル含有量(GEL)と重合に添加したスチレン-ブタジエンブロック共重合体量(SB)の比(GEL/SB)は、1.8~2.3 である。

surface glossiness is inferior is acquired.

In addition, when you polymerize making use of polymerization initiator, for example azobisisobutyronitrile etc of the azo type, you do thermal polymerization or without adding polymerization initiator, as for surface glossiness resin where impact resistance of those which are satisfactory is inferior is acquired.

[0010]

0.01 - 3 parts by weight adds addition quantity of organic peroxide which is used with the this invention, styrenic monomer or, this and vis-a-vis blend 100 parts by weight of styrenic monomer and the copolymerizable unsaturated compound is desirable.

When addition quantity is less than 0.01 part by weight, improvement effect decreases, when it is more than 3 parts by weight, polymerization rate becoming excessive, control of reaction with difficult.

In addition, organic peroxide which is used with this invention polymerizes, until styrenic monomer or this and polymerization ratio of blend of styrenic monomer and the copolymerizable unsaturated compound reaches to 40%, adding to time, it is desirable.

When it adds with time point where polymerization ratio exceeds 40%, it becomes something where impact resistance of resin which is acquired is low, the improvement effect is little.

organic peroxide which is used with this invention, while polymerizing, may do the fractional addition, this 1 kind or more uses, if is, it is possible also to jointly use polymerization initiator of other structure.

Regarding to this invention, as for polymerization temperature, range of 80 - 170 deg C is desirable.

Because under 80 deg C polymerization time becomes long, productivity becomes bad, when it exceeds 170 deg C, reaction rate becomes excessive and smooth polymerization control with difficult.

As technique of polymerization, it does for example massive polymerization method, massive-suspension polymerization method or with technique of solution polymerization method or other public knowledge it is possible.

[0011]

Regarding to this invention, polymerizing, gel content in impact resistant styrenic resin which it acquires (GEL) with ratio (GEL/SB) of styrene-butadiene block copolymer quantitative (SB) which is added to polymerization is 1.8 - 2.3.

GEL/SB が 1.8 未満であると耐衝撃性が劣る樹脂となり、しかも成形物表面にフラッシュ等の不良が発生する。

また、2.3 を越えると表面光沢性の劣る樹脂となる。

ゲル含有量(GEL)の調整は、重合開始剤の添加時期、使用するスチレン-ブタジエンブロック共重合体の種類、スチレン系単量体の重合率等により調整できる。

【0012】

さらに本発明の樹脂には必要に応じて、可塑剤、滑剤、離型剤、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、強度補強材等の公知の添加剤等を加えることもできる。

【0013】

なお本発明でいうゲル含有量は、次の方法により測定される。

樹脂約 2g を精秤(W1 とする)し、トルエン 50ml に溶解する。

不溶分を遠心分離機を用いて分離(15,000rpm)し、上澄み液を捨て、真空乾燥機にて恒量となるまで乾燥し秤量(W2 とする)し、次式によって算出する。

ゲル含有量(%)=W2/W1 x 100

【0014】

【実施例】

次に実施例にあげて本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの例によって制限されるものではない。

実施例 1

容量 50L のオートクレーブ中に、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(商品名:Bayer AG 社製 Buna BL6533、ブタジエン含有量 60%)3.84kg をスチレン 28.16kg、エチルベンゼン 8kg に溶解し、ラウロイルパーオキサイド 16g、ターシャリードデシルメルカプタン 32g を加え、250rpm で攪拌した。

オートクレーブ内を窒素ガスで置換してから密閉して昇温し、80 deg C で 5 時間、110 deg C で 3 時間、150 deg C で 3 時間重合を行った。

その後、未反応スチレン及びエチルベンゼンを減圧除去し、これを粉碎後、押出機により通常のペレット形状として耐衝撃性スチレン系樹脂を

When GEL/SB is under 1.8, to become resin where impact resistance is inferior, furthermore flash or other deficiency occurs in molded article surface.

In addition, when it exceeds 2.3, it becomes resin where surface glossiness is inferior.

You can adjust adjustment of gel content (GEL), addition time, of polymerization initiator with polymerization ratio etc of types, styrenic monomer of styrene-butadiene block copolymer which is used.

【0012】

Furthermore is possible also fact that according to need, plasticizer, lubricant, mold release, heat stabilizer, antioxidant, antistatic agent, intensity reinforcement or other known additive etc is added to resin of this invention.

【0013】

Furthermore gel content as it is called in this invention is measured by the following method.

precisely weighing (It makes W1.) it does resin approximately 2 g, melts in the toluene 50 ml.

Until separation (15,000 rpm) it does insoluble fraction making use of centrifugal separator, throws away supernatant, becomes constant mass with vacuum dryer it dries and the measured weight (It makes W2.) does, calculates with next formula.

gel content (%) = W2/W1 x 100

【0014】

[Working Example(s)]

Increasing to Working Example next, furthermore you explain this invention, but this invention is not something which is restricted with these examples.

Working Example 1

In autoclave of volume 50L, styrene-butadiene block copolymer (tradename: Bayer AG supplied Buna BL6533, butadiene content 60%) it melted 3.84 kg in the styrene 28.16 kg, ethyl benzene 8 kg, it agitated with 250 rpm including lauroyl peroxide 16g, tertiary dodecyl mercaptan 32g.

After substituting inside autoclave with nitrogen gas, closing airtight, temperature rise it did, with 80 deg C with 5 hours, 110 deg C did 3 hours polymerization with 3 hours, 150 deg C.

After that, unreacted styrene and ethyl benzene vacuum were removed, impact resistant styrenic resin was acquired this after pulverizing, with extruder as conventional pellet shape.

得た。

第 1 表に物性を示す。

【0015】

実施例 2

ラウロイルパーオキシドの代わりに t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを用い、90 deg C で 5 時間、110 deg C で 3 時間、150 deg C で 3 時間重合を行った以外は実施例 1 と同様に行った。

第 1 表に物性を示す。

【0016】

実施例 3

容量 50L のオートクレーブ中に、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(商品名:Bayer AG 社製 Buna BL6533、ブタジエン含有量 60%)4.8kg をスチレン 35.2kg に溶解し、ターシャリドデシルメルカプタン 40g を加え、250rpm で撹拌した。

オートクレーブ内を窒素ガスで置換してから密閉して昇温し、110 deg C で 5 時間重合した後、冷却し、予備重合を終えた。

このときの重合率は 33%であった。

次いで、容量 100L のオートクレーブ中に、純水 50kg、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.50g、第三リン酸カルシウム 500g を系内に加え、180rpm に撹拌しながらラウロイルパーオキシド 80g を加えた前記の予備重合液を入れ、窒素置換後、密閉して昇温し、80 deg C で 5 時間、135 deg C で 3 時間重合し、冷却した。

常法に従い、中和、脱水、乾燥した後、重合物を押出機により通常のペレット形状として耐衝撃性スチレン系樹脂を得た。

第 1 表に物性を示す。

【0017】

比較例 1

スチレン-ブタジエンブロック共重合体の代わりにポリブタジエン(旭化成社製ジエン 55AS)を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。

第 1 表に物性を示す。

第 1 表より、比較例 1 で得られた樹脂は実施例 1 から 3 で得られた樹脂に比べ光沢が低く、かつ成形不良が有ることがわかる。

after pulverizing, with extruder as conventional pellet shape.

property is shown in Table 1.

【0015】

Working Example 2

Other than with 90 deg C with 5 hours, 110 deg C doing 3 hours polymerization with 3 hours, 150 deg C t-amyl peroxy - making use of 2-ethyl hexanoate, it did insame way as Working Example 1 in place of lauroyl peroxide.

property is shown in Table 1.

【0016】

Working Example 3

In autoclave of volume 50L, styrene-butadiene block copolymer (tradename:Bayer AGsupplied Buna BL6533, butadiene content 60%) it melted 4.8 kg in the styrene 35.2 kg, it agitated with 250 rpm including tertiary dodecyl mercaptan 40g.

After substituting inside autoclave with nitrogen gas, closing airtight,temperature rise it did, 5 hours after polymerizing, it cooled with 110 deg C, finished prepolymerization.

polymerization ratio of this time was 33%.

Next, while in autoclave of volume 100L, agitating in 180 rpm the pure water 50 kg, sodium dodecyl benzene sulfonate 0.50g, tricalcium phosphate 500g in addition to inside of system, you inserted aforementioned prepolymerization liquid which adds lauroyl peroxide 80g, after nitrogen substitution, closed airtight and the temperature rise did, with 80 deg C 3 hours polymerized with 5 hours, 135 deg C, cooled.

impact resistant styrenic resin was acquired in accordance with conventional method, neutralizationand dehydration, after drying, with extruder polymer as conventional pellet shape.

property is shown in Table 1.

【0017】

Comparative Example 1

Other than using polybutadiene (Asahi Chemical Co. Ltd. (DB 69-067-2662) supplied diene 55AS) in place of styrene-butadiene block copolymer, it did in the same way as Working Example 1.

property is shown in Table 1.

From Table 1, as for resin which is acquired with Comparative Example 1 the gloss is low in comparison with resin which is acquired with the Working Example 1 to 3, at

成形不良が有ることがわかる。

【0018】

比較例 2

ラウロイルパーオキサイドを添加せず、熱重合を行った以外は実施例 1 と同様に行った。

第 1 表に物性を示す。

第 1 表より、比較例 2 で得られた樹脂は実施例 1 から 3 で得られた樹脂に比べ Izod 衝撃強度が低く、かつ成形不良が有ることがわかる。

【0019】

比較例 3

ラウロイルパーオキサイドの代わりにベンゾイルパーオキサイドを用い、90 deg C で 5 時間、110 deg C で 3 時間、150 deg C で 3 時間重合を行った以外は実施例 1 と同様に行った。

第 1 表に物性を示す。

第 1 表より、比較例 3 で得られた樹脂は実施例 1 から 3 で得られた樹脂に比べ光沢が低いことがわかる。

【0020】

比較例 4

重合時間を、80 deg C で 5 時間、110 deg C で 3 時間、150 deg C で 1 時間に変更して重合を行った以外は実施例 1 と同様に行った。

第 1 表に物性を示す。

第 1 表より、比較例 4 で得られた樹脂は実施例 1 から 3 で得られた樹脂に比べ Izod 衝撃強度が低く、かつ成形不良が有ることがわかる。

【0021】

比較例 5

ラウロイルパーオキサイドの代わりにベンゾイルパーオキサイドを用い、90 deg C で 5 時間、110 deg C で 3 時間、150 deg C で 1 時間重合を行った以外は実施例 1 と同様に行った。

第 1 表に物性を示す。

第 1 表より、比較例 5 で得られた樹脂は実施例 1 から 3 で得られた樹脂に比べ光沢が低いこと

same time is a molding deficiency understands .

[0018]

Comparative Example 2

It did not add lauroyl peroxide, other than doing thermal polymerization , it did in the same way as Working Example 1.

property is shown in Table 1.

From Table 1, as for resin which is acquired with Comparative Example 2 the Izod impact strength is low in comparison with resin which is acquired with the Working Example 1 to 3, at same time is a molding deficiency understands .

[0019]

Comparative Example 3

Other than with 90 deg C with 5 hours, 110 deg C doing 3 hours polymerization with 3 hours, 150 deg C making use of benzoyl peroxide, it did in same way as the Working Example 1 in place of lauroyl peroxide.

property is shown in Table 1.

From Table 1, as for resin which is acquired with Comparative Example 3 the gloss is low in comparison with resin which is acquired with the Working Example 1 to 3, understands .

[0020]

Comparative Example 4

With 80 deg C with 5 hours, 110 deg C with 3 hours, 150 deg C modifying polymerization time, in 1 hour, other than polymerizing, it did in same way as Working Example 1.

property is shown in Table 1.

From Table 1, as for resin which is acquired with Comparative Example 4 the Izod impact strength is low in comparison with resin which is acquired with the Working Example 1 to 3, at same time is a molding deficiency understands .

[0021]

Comparative Example 5

Other than with 90 deg C with 5 hours, 110 deg C doing 1 hour polymerization with 3 hours, 150 deg C making use of benzoyl peroxide, it did in same way as the Working Example 1 in place of lauroyl peroxide.

property is shown in Table 1.

From Table 1, as for resin which is acquired with Comparative Example 5 the gloss is low in comparison with

がわかる。

resin which is acquired with the Working Example 1 to 3, understands .

【0022】

[0022]

【表 1】

[Table 1]

第 1 表

Table 1

項目	単位	実施例			比較例				
		1	2	3	1	2	3	4	5
スチレン-ブタジエン ブロック共重合 体添加量	%	12.0	12.0	12.0	(12.0)	12.0	12.0	12.0	12.0
ゲル含有量	%	22.9	27.6	25.0	33.7	19.8	32.4	21.5	27.1
GEL/ SB	—	1.8	2.3	2.1	(2.8)	1.7	2.7	1.6	2.3
光沢	%	99	97	98	38	98	87	98	88
Izod 衝撃強度	kg・cm/cm	3.7	4.2	4.0	7.5	2.3	4.1	2.3	3.6
成形不良	—	無	無	無	有	有	無	有	無

1 光沢(入射角 60 度)の測定は、JIS Z-8741 によった。

Measurement of 1 gloss (incident angle 60 degrees) depended on JIS Z-8741.

2 Izod 衝撃強度(ノッチ付き)の測定は、ASTM D-2568 によった。

Measurement of 2 Izod impact strength (notched) depended on ASTM D-2568.

3 成形不良の判定は、光沢測定用試験片の表面に、フラッシュ等不良の有無を、目視により行なった。

It decided 3 molding deficiency, in surface of test piece for gloss measurement, presence or absence of deficiency such as flash, with visual .

4 比較例 1 におけるスチレン-ブタジエンブロック共重合体添加量は、()内にポリブタジエン添加量で示した。

Inside () it showed styrene-butadiene block copolymer addition quantity in 4 Comparative Example 1, with polybutadiene addition quantity.

また、GEL/SB 値は SB にブタジエン量を代入して算出した。

In addition, substituting butadiene quantity to SB, itcalculated GEL/SB value.

【0023】

[0023]

【発明の効果】

[Effects of the Invention]

本発明の耐衝撃性スチレン系樹脂は、表面光沢に優れ、成形不良率低減、成形加工性

impact resistant styrenic resin of this invention is superior in f l i i i i i

JP3028244B2

2000-4-4

沢性に優れ、かつ耐衝撃強度、成形加工性等の品質バランスに優れており、弱電機器、事務用機器、雑貨等の産業分野できわめて有用である。

surface glossiness, at same time weare superior in impact resistance、 molding property or other quality balance, quite it is useful with light electrical appliance、 office equipment、 miscellaneous goods or other manufacturing.